

## DEPOSITION FILM FORMING METHOD

Patent Number: JP61099149  
 Publication date: 1986-05-17  
 Inventor(s): SAITO KEISHI  
 Applicant(s):: CANON INC  
 Requested Patent: ☐ JP61099149  
 Application Number: JP19840222659 19841022  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: G03G5/082 ; C23C16/24 ; G03G5/08  
 EC Classification:  
 Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To form a uniform deposition film of a thick and a large area by supplying an excitation energy to a gaseous silane compd. shown by the specific formula in a deposition chamber, thereby forming the deposition film contg. a silicon atom on a substrate.

**CONSTITUTION:** The silicon compd. is shown by the formulae I, II, III, IV, V, VI and VII (wherein X1, X2, X3 and X4 are each a hydrogen and halogen atom, R1-R10 are each a hydrogen and a halogen atom, an alkyl and an aryl group. The titled method lies in feeding the above described silane compd. to a vaporizer via a pipe and then by leading to an apparatus for forming the deposition film, regulating a flow rate of a gas stream contg. the silane compd. by a mass flowmeter, to flow the gas stream on the substrate drum which is made of aluminum and is heated to the prescribed temp. under an inner pressure of about 0.1Torr, thereby thermally decomposing the silane compd. to form a photoconductive film of an amorphous silicon on the aluminum substrate drum.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭61-99149

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和61年(1986)5月17日

G 03 G 5/082  
C 23 C 16/24  
G 03 G 5/08

105

7381-2H  
8218-4K  
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑱ 発明の名称 堆積膜の形成法

⑲ 特 願 昭59-222659

⑳ 出 願 昭59(1984)10月22日

㉑ 発 明 者 齊 藤 恵 志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ㉒ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 丸 島 健一

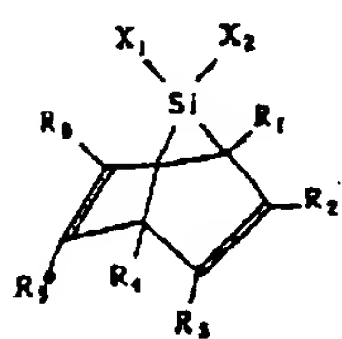
## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

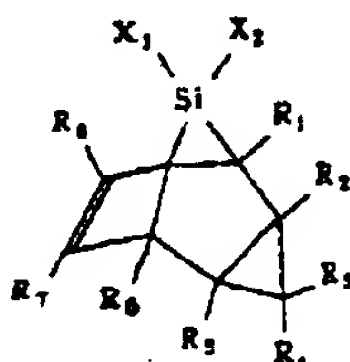
堆積膜の形成法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

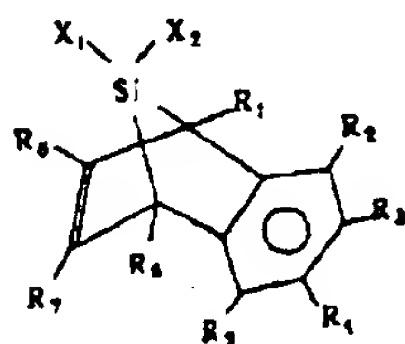
堆積室内に導入された下記的一般式 (A) ~ (G)



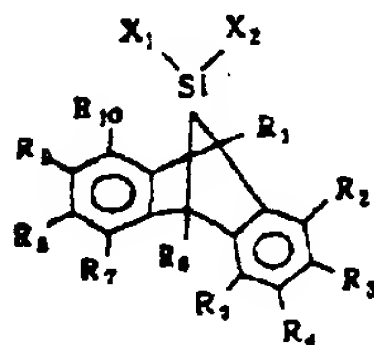
(A)



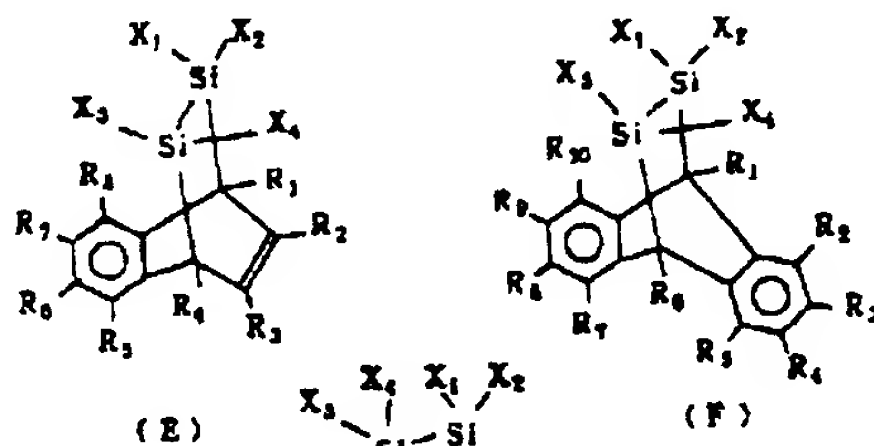
(B)



(C)

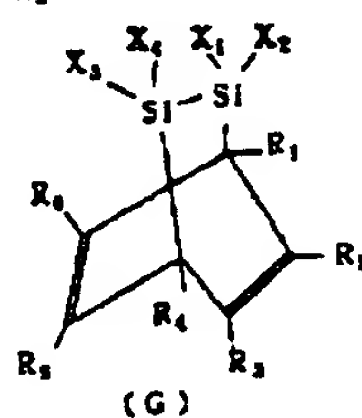


(D)



(E)

(F)



(G)

(ただし置換基X1, X2, X3, X4 は水素原子又はハロゲン原子、置換基 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアリアル基)で示されるシラン化合物より選択される化合物の気相雰囲気に励起エネルギーを与え該支持体上にシリコン原子を含む堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜の形成法。

## 特開昭61-99149(2)

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、~~電気的~~光エネルギー、熱エネルギー等の励起エネルギーを利用して、光導電膜、半導体膜あるいは絶縁性の膜を所定の支持体上に形成させる堆積膜形成法に関するものである。

従来、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $(\text{SiH}_2)_4$ 、 $(\text{SiH}_2)_5$ 、 $(\text{SiH}_2)_6$ 等のシランガスを光エネルギー、熱エネルギー等の励起エネルギーにより分解して、支持体上にアモルファスシリコン（以後「a-Si」と表記する）膜を形成させている。

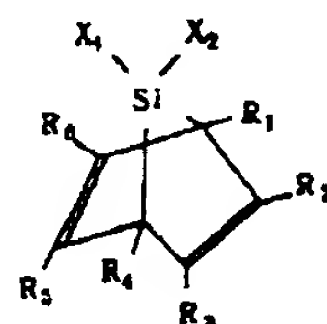
しかし、これらの一連のシラン化合物は、空気中の酸素により爆発的に燃焼し、取り扱いが非常に難しいという問題点があった。

本発明は、前記の問題点を解決し、かつ、原料ガスの分解エネルギーが従来のシランガスの分解エネルギーと同等であるような原料ガスを見い出すことを目的としている。

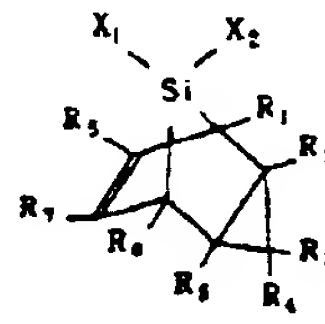
本発明の他の目的は、大面積、厚膜の堆積膜の形成にあっても電気的、光学的特性の均一性、

品質の安定性を確保した高品質の堆積膜を作製することのできる方法を提供することにある。

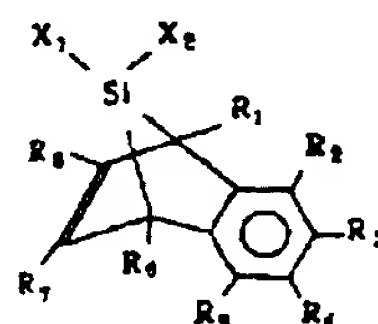
かかる本発明の目的は、光エネルギー、熱エネルギー等の励起エネルギーにより分解される原料ガスとして、下記的一般式(A)～(C)



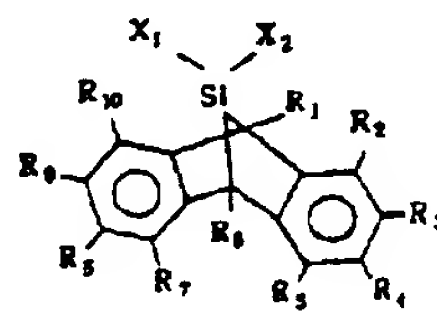
(A)



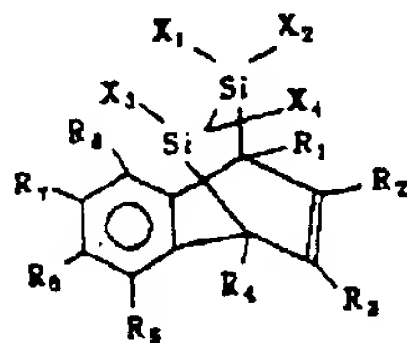
(B)



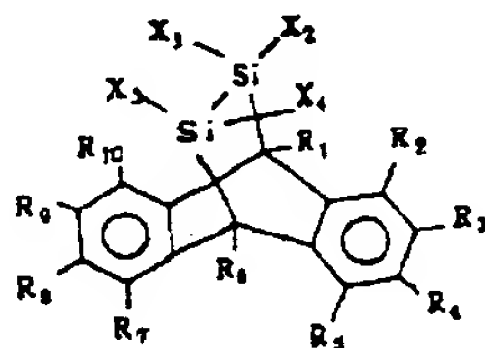
(C)



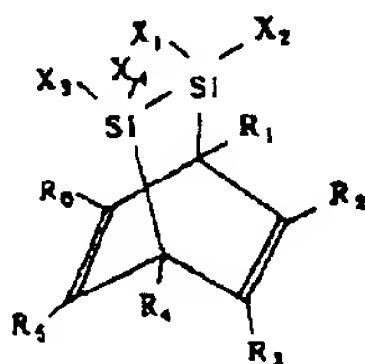
(D)



(E)



(F)



(G)

（ただし置換基 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ と $X_4$ は水素原子又はハロゲン原子、置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアリール基）で示されるシラン化合物（以下「nor-Si」と表記する）より選択される少なくとも一種を利用することによって達成されることを見い出した。

すなわち本発明は、堆積室内に置いた支持体近傍に前記一般式で示されるシラン化合物（nor-Si）をガス状態で置き、該ガスに光エネルギー、熱エネルギー等の励起エネルギーを与えて該堆積室内に置いた支持体上に堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜の形成法である。

以下第1図を参照しつつ、本発明の方法につき詳細に説明する。

シラン化合物（nor-Si）は導入パイプ1を通じて気化装置2に於いてガス化され、マスフローメーター3を通して常圧または減圧下にある堆積室内へ導入される。堆積室内に導入されたガス状のシラン化合物（nor-Si）


は光、加熱等によって光分解、熱分解を起こして、例えばアルミニウムの円筒からなる所定の支持体7上に $\alpha$ -Siの光導電膜が形成される。

この例では、陰光体ドラム用の光導電膜を形成する例に限定して説明したが、もちろん本発明はこれによって限定されるものではなく、他の種々の用途の形成にも適用されるものである。

本発明に使用されるシラン化合物(nor-Si)に含有される置換基(R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>)において、シラン化合物(nor-Si)に含有される全置換基R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>の全炭素原子数は、0~11個であることが望ましいものである。より好ましくは0~5個であり、最適には、0~3個である。全炭素原子数が12個以上になると、シラン化合物(nor-Si)をガス化することが困難となる。また、シラン化合物(nor-Si)の合成が困難となる。その他シラン化合物(nor-Si)の分解効率が低下するという問題が生じる。使用できる置換基R<sub>1</sub>~R<sub>10</sub>の例を挙げると、H、F、Cl、Br、I、-CH<sub>3</sub>、

### 特開昭61-99149(3)

-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-CF<sub>3</sub>、-CFH<sub>2</sub>、-CCl<sub>3</sub>、-CClH<sub>2</sub>

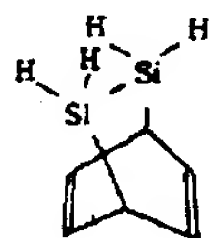
CH<sub>3</sub> ~~CH<sub>3</sub>~~  
|  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、 等である。

本発明におけるのシラン化合物(nor-Si)において、置換基(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>)としては、水素原子とハロゲン原子が適している。これ等の置換基の中でも水素原子(H)とフッ素原子(F)が好ましいものである。

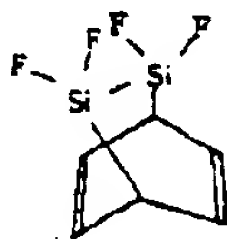
シラン化合物(nor-Si)において、シリコン原子に結合している炭素原子は水素原子よりも結合エネルギーが大きく、シリコン原子が酸素によって酸化されることを防止し、シラン化合物(nor-Si)を酸素に対して安定化している。

本発明のシラン化合物(nor-Si)において、炭素-シリコン結合エネルギーは、炭素-炭素結合エネルギーより小さい。そのため熱分解において:SiH<sub>2</sub>、:SiHX、:SiX<sub>2</sub> (X:ハロゲン原子)ラジカルを発生し、良質な $\alpha$ -Si膜を形成することができる。

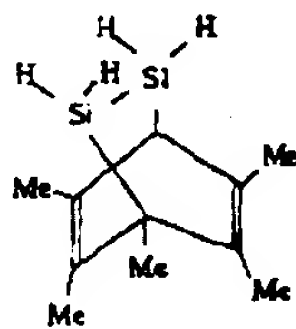
本発明の方法に適したシラン化合物(nor-Si)の具体例を挙げると、以下の通りである。



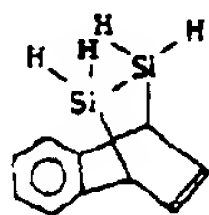
(No. 1)



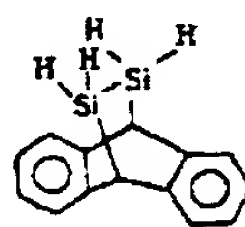
(No. 2)

(Me: -CH<sub>3</sub>)

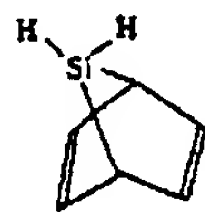
(No. 3)



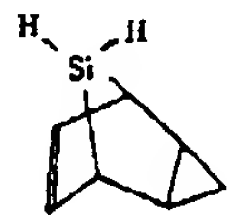
(No. 4)



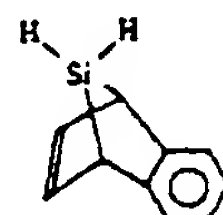
(No. 5)



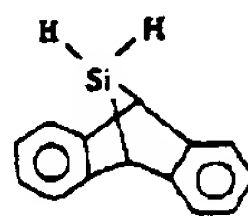
(No. 6)



(No. 7)



(No. 8)



(No. 9)

## 特開昭61-99149(4)

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

## 実施例 1

第1図に示した装置で、堆積膜形成用の出発物質であるシラン化合物 (nor-Si) (No.1 から No.9) と、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{-(SiH}_2\text{)-}_5$  を用いパイプ1を通じて気化装置2で気化し、マスフローメーター3で流量300SCCMに調整し、堆積膜形成装置Aに導入した。内圧0.1 Torrにされた原料ガスを所定の温度に加熱したA2製の支持体ドラム7上に流し熱分解によりA2製の支持体ドラム7上にa-Siの光導電膜を形成した。

堆積膜の形成温度、堆積速度、膜の電気的性質および原料ガスの室温における空気に対する安定度を第1表に示す。

## 実施例 2

第2図に示す装置で、堆積膜形成用の出発物質であるシラン化合物 (nor-Si) (No.1 から No.9) を用い、マスフローメーターで流量150SCCMに調整し、堆積膜形成装置に導入した。

内圧を0.1 Torr、支持体の温度を250℃とし、ArFエキシマーレーザーでシラン化合物を分解して支持体上にa-Siの光導電膜を形成した。堆積膜の堆積速度、電気的性質を第2表に示す。

第 1 表

化学式又は化合物No.	$\text{SiH}_4$	$\text{Si}_2\text{H}_6$	$\text{-(SiH}_2\text{)-}_5$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
基板温度(℃)	400	400	260	300	300	300	300	300	400	400	400	400
堆積速度(Å/sec)	—	0.5	20	5	5	5	5	5	3	3	3	3
電気特性*	—	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
** ガスの酸素に対する安定度	×	×	×	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎

\* ◎ 非常に優れている      ○ 優れている      △ 使用できる  
 × 使用できない (電子写真用感光材料として)  
 \*\* ◎ 非常に安定      ○ 安定      △ 比較的安定      × 不安定

特開昭61- 99149 (5)

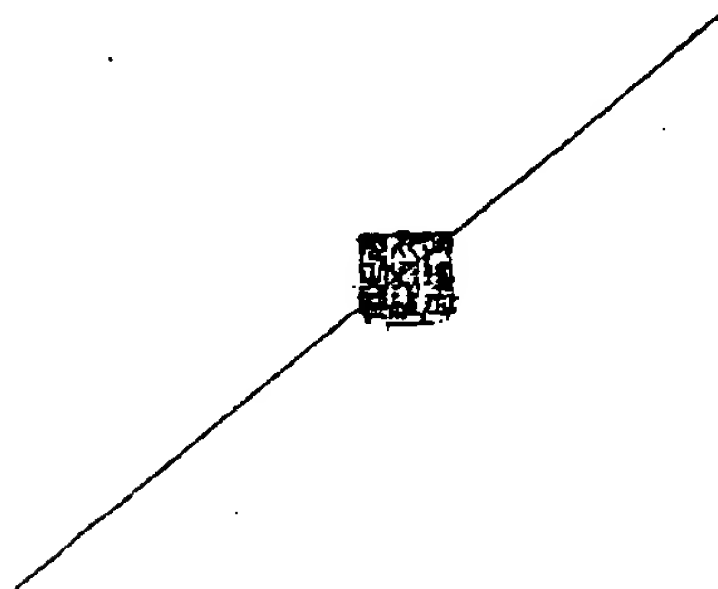
46

第 2 表

化合物No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
堆積速度 (Å/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
電気特性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○

電子写真用感光材料として

- ◎ 非常に優れている      ○ 優れている  
 △ 使用できる      × 使用できない



- 17 : 光エネルギー  
 18 : 原料タンク  
 19 : 気化器  
 20, 22, 23 : バルブ  
 21 : マスフローコントローラ  
 24 : ガス排気管  
 25 : 圧力計

特許出願人 キヤノン株式会社  
 代理人 丸島 信一

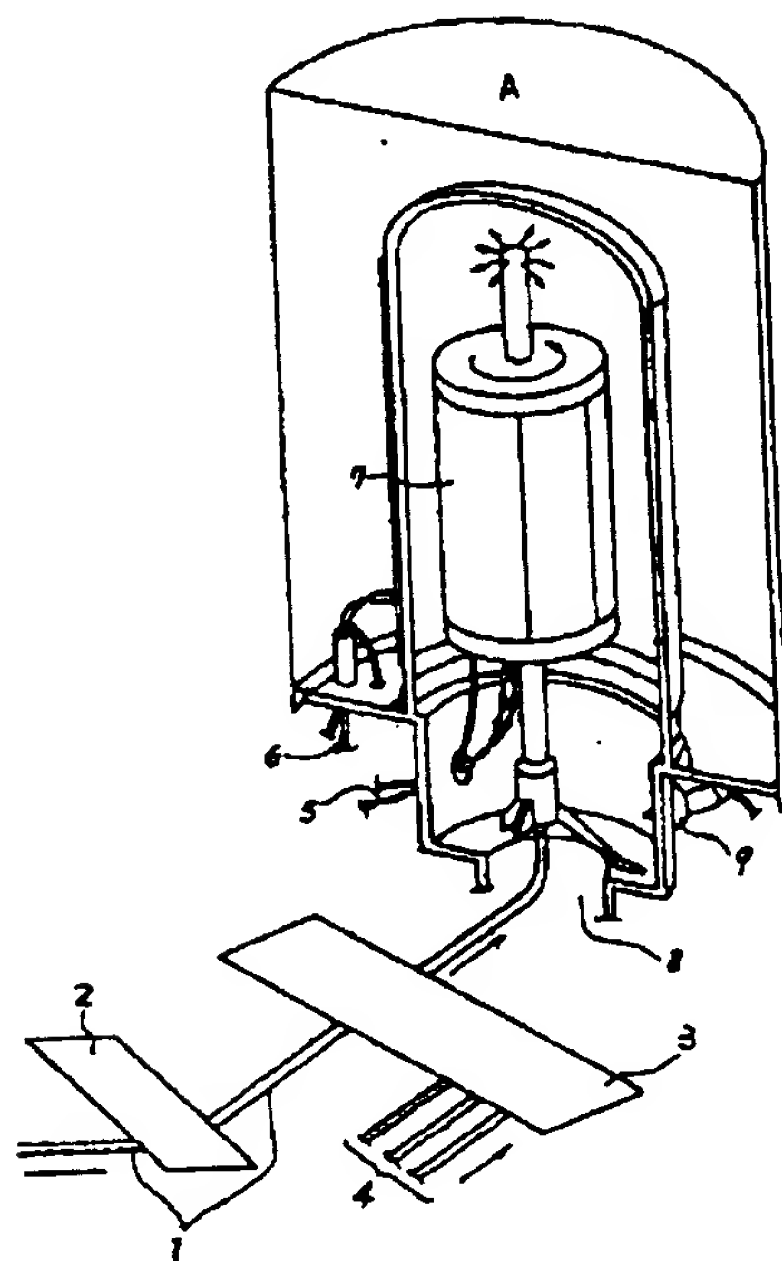


## 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は、本発明の方法に従って増積膜を製造する装置を模式的に示したものである。

- 1 : 原料導入パイプ  
 2 : 気化装置  
 3 : マスフローメーター  
 4 : 混合ガス導入パイプ  
 5 : 加熱用導線及びアース  
 6 : 導線  
 7 : 感光体ドラム  
 8 : 増積室排気口  
 9 : 増積室圧力センサー  
 10 : 増積室  
 11 : 支持体  
 12 : 支持体支持台  
 13 : ヒータ  
 14 : 導線  
 15-1, 15-2, 15-3 : ガスの流れ  
 16 : エキシマレーザ

第 1 図



特開昭61- 99149 (6)

## 第 2 図

